

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Best Available Copy

(11)Publication number : 2002-184430

(43)Date of publication of application : 28.06.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2000-378186

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 12.12.2000

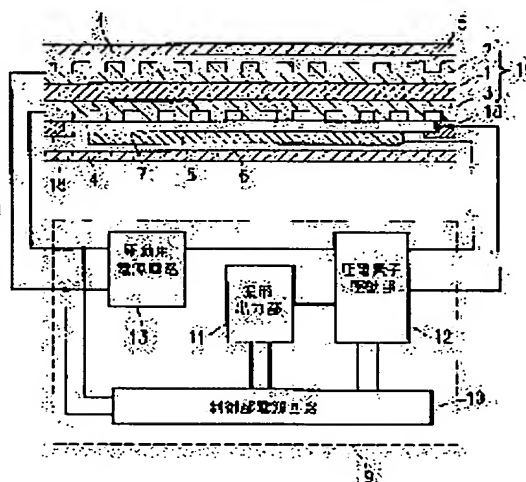
(72)Inventor : NISHIMURA KAZUHITO
ENOMOTO KAZUHIRO
YAMAMOTO NORIMASA

(54) FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell capable of efficiently removing excess water in the electrodes without reducing conductivity of the electrodes and stably supplying gas to the electrodes.

SOLUTION: In this fuel cell provided with a fuel electrode 2 on the face of one side of a solid electrolyte film 1 and an oxidant electrode 3 on the other face thereof and provided with a fuel gas flow passage 5 on the fuel electrode 2 side and an oxidant gas flow passage 6 on the oxidant electrode 3 side, a vibration means consisting of a vibration plate 7 and a piezoelectric element 8 is provided in at least either of the fuel gas flow passage 5 and the oxidant gas flow passage 6. The piezoelectric element 8 causes displacement in accordance with an applied drive voltage, and the vibration plate 7 gives the vibration to the solid electrolyte film 1 by receiving the displacement of the piezoelectric element 8 or vibrates by receiving the displacement of the piezoelectric element 8 to generate gas flow in the fuel gas flow passage 5 or the oxidant gas flow passage 6.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

***NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fuel cell characterized by equipping either [at least] this fuel gas passage or these oxidizer gas passageways with at least one oscillating means in the fuel cell cell which faced this negative electrode and was equipped with the oxidizer gas passageway while the field of another side is equipped with a negative electrode while equipping one field of a solid-electrolyte membrane with a positive electrode, and facing this positive electrode and having fuel gas passage.

[Claim 2] Said oscillating means is a fuel cell according to claim 1 which is the substrate substrate of the piezoelectric device which produces a variation rate according to the driver voltage impressed, and this piezoelectric device, and consists of a diaphragm which gives vibration to said solid-electrolyte membrane in response to the variation rate of this piezoelectric device.

[Claim 3] Said diaphragm and piezoelectric device are a fuel cell according to claim 2 by which the laminating is carried out in parallel to the electrode surface on said positive electrode or said negative electrode.

[Claim 4] Said oscillating means is a fuel cell according to claim 1 with which it is the substrate substrate of the piezoelectric device which produces a variation rate according to the driver voltage impressed, and this piezoelectric device, vibrates in response to the variation rate of this piezoelectric device, and consists of a diaphragm which makes breeze to said fuel gas passage or said oxidizer gas passageway, and this piezoelectric device and this diaphragm are arranged, without contacting said positive electrode or said negative electrode.

[Claim 5] The fuel cell according to claim 2 to 4 with which said piezoelectric device consists of PZT film.

[Claim 6] Either [at least] said piezoelectric device or said diaphragms are the fuel cell according to claim 2 to 5 which has the function to make either [at least] gas or the moisture penetrate.

[Claim 7] The fuel cell according to claim 2 to 6 with which either [at least] said piezoelectric device or said diaphragms have two or more through tubes.

[Claim 8] The fuel cell according to claim 2 to 7 with which either [at least] said piezoelectric device or said diaphragms have a water-repellent coat on a front face.

[Claim 9] The fuel cell according to claim 8 with which said water-repellent coat consists of silicone resin.

[Claim 10] The fuel cell according to claim 8 with which said water-repellent coat consists of a poly membrane which has the structure of cross linkage.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the fuel cell which raised generating efficiency.

[0002]

[Description of the Prior Art] Drawing 6 is the sectional view showing the configuration of the unit cell in the fuel cell which used the conventional solid-state polyelectrolyte film. In this fuel cell, the solid-state polyelectrolyte film 101 is pinched with the porous electrode so that a catalyst bed may stick to those both sides. Among these, the near electrode with which a fuel is supplied is a fuel electrode 102, and the near electrode with which an oxidizer (air) is supplied is the oxidizer pole 103. The fuel gas passage 105 and the oxidizer gas passageway 106 are formed between two electrodes 102 and 103 and the gas impermeable plate 104 of the pair arranged at the both sides. Thus, since the output voltage of the constituted unit cell is low, in order to obtain desired output voltage with less than [1V], two or more laminatings of the unit cell are carried out, and a fuel cell stack is formed.

[0003] The above-mentioned fuel electrode 102 and the oxidizer pole 103 are the structures supported with the porous electrode substrate with which the catalyst bed containing the catalytic activity matter has conductivity. The hydrogen as a fuel which penetrates an electrode substrate from the fuel gas passage 105 which consists of two or more parallel slots, and is supplied to a fuel electrode 102, and the oxygen as an oxidizer supplied to the oxidizer pole 103 from the oxidation material gas passageway 106 form the three-phase zone of an electrolyte / catalyst / reactant gas in each catalyst bed, and a reaction as shown by the following reaction formulae (1) and (2) advances.

[0004]

Fuel electrode: $H_2 \rightarrow 2H^{++} + 2e^- \dots (1)$

Oxidizer pole: $2H^{++} + 2e^- + (1/2) O_2 \rightarrow H_2O \dots (2)$

That is, at a fuel electrode 102 side, as shown in the above-mentioned formula (1), electrochemical reaction which decomposes a hydrogen content child into a hydrogen ion and an electron is performed, and by the oxidizer pole 103 side, as shown in the above-mentioned formula (2), electrochemical reaction which generates water is performed from a hydrogen ion, an electron, and oxygen. The hydrogen ion generated by the reaction of the above-mentioned formula (1) by the fuel electrode 102 side penetrates the solid-state polyelectrolyte film 101 in the state of hydration with a water molecule, and the reaction of the above-mentioned formula (2) is presented with it by the oxidizer pole 103 side.

[0005] In order to perform these reactions continuously, while supplying reacting matter to a fuel electrode 102 and the oxidizer pole 103 continuously, it is necessary to remove the quality of a product promptly from near an electrode. If it is necessary to remove the water which is the quality of a product and removal of moisture is not promptly performed while supplying oxygen continuously, water will pile up near an electrode, the gas permeability in the oxidizer pole 103 will fall, and, specifically, electrode reaction will fall on the oxidizer pole 103. Various devices are tried by the electrode in order to prevent moisture stagnation on such the oxidizer pole.

[0006] For example, by forming in JP, 7-326361, A using the electrode substrate which has conductivity and gas permeability for the electrode which counters on both sides of an electrolyte membrane, and the absorptivity ingredient which has absorptivity, the moisture generated to the inside of an electrode or an electrode surface by the reaction of the above (formula 2) is absorbed positively, and the method of removing moisture from an electrode is proposed. According to this structure, since a lot of moisture can be absorbed water compared with an electrode substrate independent case, it is supposed that the removal effectiveness of the superfluous moisture in an electrode will improve.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the electrode surface has got wet with moisture according to the cause of the amount of the water with which the limitation of the water-absorption-power force of an absorptivity ingredient is exceeded, or a load is generated by increasing rapidly increasing rapidly, the removal capacity of superfluous moisture will be saturated with the approach proposed by above-mentioned

JP, 7-326361, A. In that case, diffusion of the gas in an electrode is checked, concentration polarization happens, and cell performance degradation arises.

[0008] Furthermore, although this structure makes it the rate of a volume ratio and carries out distributed maintenance of the absorptivity particles, such as about 20% of bridge formation polyacrylate, into the porosity carbon which is the electrode substrate of a cathode (oxidizing agent pole) When the rate of a compounding ratio of an absorptivity particle and the conductivity of an electrode make high the rate of a compounding ratio of an absorptivity particle in order to make the water-absorption-power force high since they are the relation of a trade-off, they will cause the conductive fall of an electrode, and the energy loss by the increment in internal resistance further.

[0009] This invention is made in order to solve the technical problem of such a conventional technique, it removes the superfluous moisture in an electrode efficiently, without reducing the conductivity of an electrode, and aims at offering the fuel cell which can stabilize and supply gas to an electrode.

[0010]

[Means for Solving the Problem] It is characterized by for the fuel cell of this invention having equipped the field of another side with the negative electrode while equipping one field of a solid-electrolyte membrane with the positive electrode, and equipping either [at least] this fuel gas passage or these oxidizer gas passageways with at least one oscillating means in the fuel cell cell which faced this negative electrode and was equipped with the oxidizer gas passageway while facing this positive electrode and having fuel gas passage, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0011] Said oscillating means is the substrate substrate of the piezoelectric device which produces a variation rate according to the driver voltage impressed, and this piezoelectric device, and may consist of a diaphragm which gives vibration to said solid-electrolyte membrane in response to the variation rate of this piezoelectric device.

[0012] The laminating of said diaphragm and piezoelectric device may be carried out to the electrode surface in parallel on said positive electrode or said negative electrode.

[0013] Said oscillating means is the substrate substrate of the piezoelectric device which produces a variation rate according to the driver voltage impressed, and this piezoelectric device, and it vibrates in response to the variation rate of this piezoelectric device, and it consists of a diaphragm which makes breeze to said fuel gas passage or said oxidizer gas passageway, and this piezoelectric device and this diaphragm may be arranged, without contacting said positive electrode or said negative electrode.

[0014] Said piezoelectric device may consist of PZT film.

[0015] As for either [at least] said piezoelectric device or said diaphragms it is desirable to have the function to make either [at least] gas or the moisture penetrate.

[0016] Either [at least] said piezoelectric device or said diaphragms may have two or more through tubes.

[0017] It is desirable that either [at least] said piezoelectric device or said diaphragms have a water-repellent coat on a front face.

[0018] Said water-repellent coat may consist of silicone resin.

[0019] Said water-repellent coat may consist of a poly membrane which has the structure of cross linkage.

[0020] Below, an operation of this invention is explained. In addition, in the following explanation, an electrode shows a fuel electrode or an oxidizer pole, gas shall show fuel gas or oxidizer gas, and moisture shall show the liquid and spraying object which made water the subject.

[0021] If it is in this invention according to claim 1, since the oscillating means which it had in the gas passageway of a fuel cell cell during fuel cell operation vibrates, vibration of the cell reaction layer in which a fuel electrode (negative electrode) and an oxidizer pole (positive electrode) come to pinch a solid-electrolyte membrane, or ventilation into a gas passageway can be performed. By vibration of this oscillating means, the moisture generated to the oxidizer pole side of a cell reaction layer disperses from an oxidizer pole front face, and it is removed. Since the generated moisture is promptly removed from an electrode surface, it is lost that diffusion of the gas into an oxidizer pole is checked by moisture. Moreover, it is lost by ventilation to the gas passageway by the above-mentioned oscillating means that the gas supply to a fuel electrode or an oxidizer gas pole stops, and diffusion of the gas into an electrode is promoted. Consequently, the concentration polarization resulting from the lack of gas in the interior of an electrode becomes small, and the generating efficiency of a fuel cell rises. This oscillating means may be stuck to the oxidizer pole which is the wall of one side of the fuel electrode which is the wall of one side of fuel gas passage, or oxidizer fuel gas passage, and may be arranged, or may detach and arrange only a predetermined distance from a fuel electrode or an oxidizer pole.

[0022] If it is in this invention according to claim 2, a piezoelectric device is formed on a diaphragm, and a diaphragm is arranged so that deformation of a piezoelectric device may be transmitted to a solid-electrolyte membrane through a diaphragm. Since a solid-electrolyte membrane is stuck with a fuel electrode and an oxidizer pole, it is united and the cell reaction layer is constituted, vibration generated with the diaphragm vibrates the whole cell reaction layer. Since a piezoelectric device deforms according to the driver voltage signal impressed from a drive circuit, a drive circuit generates a driver voltage signal with which a suitable vibration is obtained from a diaphragm, and it impresses it to a piezoelectric device. With this configuration, vibration

generated with the diaphragm disperses the moisture of propagation and an oxidizer pole front face in the whole cell reaction layer. When there are many amounts of generation of moisture, the oxidizer pole itself by which moisture is generated vibrates and a fuel cell disperses moisture in the operational status of high current density especially, high moisture removal capacity can be demonstrated. Moreover, since it can form in tabular thinly by using a piezoelectric device for the drive of an oscillating means, the increment in the volume of the fuel cell cell by establishing an oscillating means itself is hardly produced. Furthermore, since vibration can be given to a direct solid-electrolyte membrane through a diaphragm, the complicated device for transmitting vibration is unnecessary, and the increment in the number of components can be suppressed.

[0023] If it is in this invention according to claim 3, a diaphragm contacts the electrode of the side near this in parallel, is arranged, and tells the vibration to an electrode and a solid-electrolyte membrane. Since the piezoelectric device is formed on the diaphragm, it serves as the configuration that the diaphragm and the piezoelectric device carried out the laminating, and have been arranged on an electrode. With this configuration, the variation rate produced in a piezoelectric device can be effectively told to an electrode, and a solid-electrolyte membrane and an electrode can be vibrated. Moreover, since a diaphragm and a piezoelectric device are arranged in a gas passageway, in order to secure the same gas passageway as the case where there are not a diaphragm and a piezoelectric device, it is necessary to make a gas passageway large but, and while stopping the extended width of face of a gas passageway to the minimum by carrying out the laminating of a diaphragm and the piezoelectric device on an electrode, the increment in the thickness of a fuel cell cel can be suppressed.

[0024] If it is in this invention according to claim 4, a diaphragm and a piezoelectric device are separated from an electrode, it is arranged in a gas passageway, and a diaphragm ventilates to a fuel electrode or an oxidizer pole with the variation rate of a piezoelectric device. A diaphragm is arranged in the location at which a wind tends to arrive to a fuel electrode or an oxidizer pole. With this configuration, since it ventilates to an electrode with the diaphragm driven by the piezoelectric device, gas supply to an electrode surface can be performed, without stopping. Therefore, even if a fuel cell is the operational status of high current density, the increment in the concentration polarization resulting from the lack of gas in the interior of an electrode can be prevented. Moreover, in order that the ventilation to an oxidizer pole may promote scattering or the evaporation of moisture generated to the oxidizer pole, an oscillating means achieves not only the gas supply to an electrode but the function of moisture removal. Since an oscillating means can attain both the gas supply to an oxidizer pole, and moisture removal, the increment in the number of components can be suppressed. Furthermore, since CO₂ gas removal can be performed by ventilation to the fuel electrode by the oscillating means while supplying fuel gas when it is the direct methanol mold fuel cell which CO₂ generates as subgeneration gas in a fuel electrode side, the lack of fuel gas within a fuel electrode can be prevented.

[0025] If it is in this invention according to claim 5, a piezoelectric device consists of PZT (titanic-acid lead zirconate) film. The PZT film is piezoelectric ceramic film, and since PZT which has a ferroelectricity is polarized in the direction of a laminating in the film, it produces a piezo-electric strain according to the electrical potential difference impressed. A diaphragm can be vibrated by this piezo-electric strain. This PZT film is producible with a comparatively low burning temperature with a sol gel process etc. Moreover, in the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell which operates less than [room temperature -100 degree C], it is suitable [PZT] as an usable piezoelectric-device ingredient within the fuel cell cel in order to show a property satisfactory as a piezoelectric material in a -200 degree-C-200 degree C large temperature requirement.

[0026] If it is in this invention according to claim 6, either [at least] a piezoelectric device or the diaphragms have the function to make either [at least] gas or the moisture penetrate. Therefore, the moisture which does not check the gas inflow to an electrode from a gas passageway, and is generated to an oxidizer pole side can pass the diaphragm and piezoelectric device, and can discharge them out of a system. Therefore, the interior of an electrode is maintained at the condition that it was always suitable for the cell reaction, and the generating efficiency of a fuel cell improves.

[0027] If it is in this invention according to claim 7, since two or more through tubes are prepared in either [at least] a piezoelectric device or the diaphragms, either [at least] gas, moisture gas or the moisture can pass through the interior of a through tube freely. As an approach of preparing a through tube, the approach of forming a piezoelectric device on it, after piercing a metal plate with a press machine and processing it, the approach of piercing, after forming a piezoelectric device on a metal plate, etc. are mentioned, for example. Since the latter approach requires too much stress by punching to the piezoelectric ceramic film calcinated and formed, there is a possibility of damaging a piezoelectric device and a problem arises in the manufacture yield, the former approach is more desirable. Furthermore, after processing two or more parallel slits into a metal plate, the diaphragm and piezoelectric device which have a through tube are producible also by the method of producing a piezoelectric device on the so-called expanded metal which extended and formed many through tubes.

[0028] If it is in this invention according to claim 8, since either [at least] a piezoelectric device or the diaphragms have the water-repellent coat on the front face, as for the diaphragm and piezoelectric device,

moisture is hardly held. In this case, the generated moisture becomes easy to take the gestalt of the letter of diffusion to the letter of coagulation, and can perform moisture removal easily. In addition, as for the water repellant said here, a reducing contact angle points out a thing 70 degrees or more. As such a water-repellent coat, fluororesin and silicone resin (for example, perfluoro butyl ethylene resin and its copolymer, trifluoroethylmethacrylate resin and its copolymer, fluoride kinky thread NIDEN resin, its copolymer, etc.) (for example, methyl hydrogen silicone resin and its copolymer, dimethyl silicone resin and its copolymer, phenylmethyl silicone resin, its copolymer, etc.) are mentioned as a typical thing. If it is in this invention according to claim 9 especially, since a water-repellent coat consists of silicone resin, coat formation is also comparatively easy, and it excels not only in water repellant but in weatherability, and the front face of a diaphragm and a piezoelectric device cannot deteriorate easily due to heat etc. Furthermore, if it is in this invention according to claim 10, by using the poly membrane which constructed the bridge in these resin as a water-repellent coat, thermal resistance improves, it is hard coming to generate degradation by light or heat, and reinforcement of a water-repellent coat can be attained.

[0029]

[Embodiment of the Invention] Below, the gestalt of operation of this invention is explained, referring to a drawing.

[0030] (Operation gestalt 1) Drawing 1 is the mimetic diagram showing the fundamental cellular structure of the polymer electrolyte fuel cell which is 1 operation gestalt of this invention. This fuel cell cel is constituted by the drive circuit 9 which drives the piezoelectric device 8 which fixed on the solid-state polyelectrolyte film 1 which is a film-like electrolyte, the cell reaction layer 19 constituted by the fuel electrode 2 stuck to the film surface of that solid-state polyelectrolyte film, and the oxidizer pole, the gas impermeable plate 4 with which each cel is divided, and the sheet metal-like diaphragm 7, and its piezoelectric device 8.

[0031] A holddown member 18 fixes the edge to the case of a fuel cell cel, and a diaphragm 7 serves as the supporting point of vibration of the part of a diaphragm 7. Moreover, the holddown member 18 is installed in the cell reaction layer 19 side, without being fixed so that vibration of the cell reaction layer 19 may not be barred. Furthermore, the number of components and a production process can be reduced by really fabricating a holddown member 18 and a diaphragm 7.

[0032] In this fuel cell cel, between the above-mentioned fuel electrode 2 and the gas impermeable plates 4 is made into the fuel gas passage 5, and between the above-mentioned oxidizer pole 3 and the gas impermeable plates 4 is made into the oxidizer gas passageway 6.

[0033] The solid-state polyelectrolyte film 1 is cation exchange membrane which has a sulfone radical as an ion exchange group to a hydrogen ion. For example, the cation exchange membrane which consists of fluorine system macromolecule resin, such as perfluorocarbon-sulfonic-acid macromolecule resin, can be used. Since the electrochemical reaction in a fuel cell occurs by the interface of an electrode and an electrolyte, the electrochemical property of the polyelectrolyte film 1 has big effect on the current-voltage characteristic of a fuel cell. Since resistance of the direction of a laminating decreases by thin-film-izing especially, the current-voltage characteristic can be raised. In the case of the resin mentioned above, it produces so that thickness may be set to 50 micrometers – about 200 micrometers. Since ion conductivity is 5×10^{-2} to 1×10^{-1} (ohm-cm) to about one at 25 degrees C, the resistance per unit area of the above-mentioned thickness is set to about 0.05–0.4ohms.

[0034] As for the fuel electrode 2 and the oxidizer pole 3, two electrodes are using as the electrode substrate the graphite in which electrode reaction has the good vesicular structure of gaseous diffusion nature so that it may not become a gas diffusion limitation. A catalytic-reaction layer is formed in the reaction stratification plane side of each electrode, i.e., the field which touches the solid-state polyelectrolyte film 1, and, as for the catalytic-reaction layer in an electrode, 10 – 30wt% platinum is supported as a catalyst in graphite. Since it is necessary to fully secure the three-phase-circuit interface of an electrolyte / catalyst / reactant gas to electrode reaction, the catalytic-reaction layer of an electrode is stuck with the above-mentioned solid-state polyelectrolyte film 1, and is formed. For example, by inserting the solid-state polyelectrolyte film 1 with the electrode sheet, a fuel electrode 2 and the oxidation material pole 3, of two sheets, and carrying out a hotpress at 100–200 degrees C under about 40–400kg/cm² pressurization, the solid-state polyelectrolyte film 1 is joined to an electrode sheet, and it unifies.

[0035] The laminating of the piezoelectric device 8 is carried out on the metal plate with a high elastic modulus (diaphragm 7). As such a metal plate, a stainless plate with a thickness of 10–50 micrometers etc. can be used, for example. The diaphragm 7 which is a substrate substrate of a piezoelectric device 8 is arranged in contact with the oxidizer pole 3, and transmits the variation rate of a piezoelectric device 8 to the oxidizer pole 3 side. If the gas flow to the oxidizer pole 3 from the oxidizer gas passageway 6 or the moisture flow to the oxidizer gas passageway 6 from the oxidizer pole 3 is barred, since the cell reaction in an electrode will not advance smoothly by this diaphragm 7 and piezoelectric device 8, the through tube has been prepared in the above-mentioned diaphragm 7. This through tube is a circular hole with a diameter of 1mm or more, and the punching metal by which the circular hole was pierced at intervals of 2–3mm can be used for it as a diaphragm 7.

[0036] Moreover, a piezoelectric device 8 consists of PZT film with a thickness of about 10–50 micrometers, and after it applies the sol which hydrolyzed the alkoxide or acetate of titanium, a zirconium, and lead from the acid on a substrate with a spin coat or a DIP coat, it is obtained by calcinating at 300–600 degrees C. Then, an aluminum up electrode with a thickness of several micrometers is formed with the sputtering method or a vacuum deposition method on the PZT film. The above-mentioned diaphragm 7 functions also as a lower electrode of a piezoelectric device 8, and a piezoelectric device 8 vibrates by impressing the driver voltage signal from the drive circuit 9 between a diaphragm 7 and the aluminum up electrode of a piezoelectric device 8.

[0037] With this operation gestalt, Nafion (the U.S. Du Pont make, trade name Nafion117) which is perfluorocarbon-sulfonic-acid giant-molecule resin is used as solid-state polyelectrolyte film 1 which constitutes a direct methanol fuel cell.

[0038] Moreover, as for the fuel electrode 2 and the oxidizer pole 3, 3.6mg /of the platinum ruthenium alloy of 2 and the platinum of 1.1 mg/cm² are respectively supported as a catalyst cm in graphite. The electrode sheet of these two sheets was cut for the 50mmx50mm square, the Nafion solution (what dissolved Nafion resin in the mixed solvent of alcohol and water) was applied 5%, and it has joined to the solid-state polyelectrolyte film 1 with the 100-degree C hotpress by lamination and the pressure of 200kg/cm².

[0039] Furthermore, a piezoelectric device 8 produces a circular hole with a diameter of 1mm in thickness of 20 micrometers on the stainless plate (10 micrometers in thickness) of the punching metal pierced at intervals of 3mm. With this operation gestalt, after melting lead acetate to an acetic acid, zirconium tetra-butoxide and titanium tetraisopropoxide are dissolved further, water and a small amount of diethylene glycol are added, and PZT is obtained by stirring and hydrolyzing. then, the polyethylene glucohol monomethyl ether -- PZT -- receiving -- 10wt(s)% -- it adds, it stirs, and after applying the obtained sol with a DIP coat, it heats at 400 degrees C and the PZT film is produced. Furthermore, the aluminum film with a thickness of 1 micrometer is produced by the sputtering method on the PZT film, and it considers as the up electrode of a piezoelectric device 8.

[0040] The drive circuit 9 of the above-mentioned piezoelectric device 8 has the following configurations. Since it uses the oxidizer pole 3 as a positive electrode by using a fuel electrode 2 as a negative electrode and a fuel cell single cel outputs the electrical potential difference of 0.4–0.9V, it inputs this output voltage into the control-section power circuit 10, and supplies fixed supply voltage ($V_{cc}=3.3V$) to the wave output section 11 and the piezoelectric-device mechanical component 12 from this control-section power circuit 10. Similarly, the fuel cell output voltage between a fuel electrode 2 and the oxidizer pole 3 is inputted also into the power circuit 13 for a drive, and this power circuit 13 for a drive supplies the electrical potential difference for a piezoelectric-device drive (****–20V) to the piezoelectric-device mechanical component 12. In the wave output section 11, the rectangle voltage waveform which drives a piezoelectric device is generated, and according to the inputted driver voltage wave, the piezoelectric-device mechanical component 12 impresses the electrical potential difference of peak value **** to a piezoelectric device 8, and drives a piezoelectric device 8.

[0041] The detailed configuration of the above-mentioned wave output section 11 and the piezoelectric-device mechanical component 12 is shown in drawing 2 . In the wave output section 11, the driver voltage signal V_d for making the driver voltage signal V_c for charging a piezoelectric device 8 by IC14 for a drive and a piezoelectric device 8 discharge is generated, and it is respectively inputted into the transistors Tr1 and Tr3 in the piezoelectric-device mechanical component 12. In addition, V_n in drawing is the potential by the side of the negative electrode of a fuel cell, i.e., a fuel electrode.

[0042] Next, actuation of the piezoelectric-device mechanical component 12 is explained. At the time of piezoelectric-device charge, when the driver voltage signal V_c becomes high-level (time-of-day $t=t_1$), Tr1 turns on and, thereby, Tr2 is turned on. Thereby, the electrical potential difference **** supplied from the power circuit 13 for a drive is impressed to a piezoelectric device 8 through Tr2 and Reactor L, and a piezoelectric device 8 starts a variation rate (expanding) while charging. Then, if the driver voltage signal V_d becomes high-level (time-of-day $t=t_2$), Tr3 turns on, the charge of a piezoelectric device 8 discharges through reactors L and Tr3, and the variation rate of a piezoelectric device 8 returns to an initial state.

[0043] The electrical potential difference V_{piezo} impressed to the above-mentioned driver voltage signals V_c and V_d and a piezoelectric device 8 at drawing 3 is shown. A piezoelectric device 8 can be vibrated by repeating such charge and discharge according to the driver voltage signal from IC14 for a drive.

[0044] In the operational status of a fuel cell, the above-mentioned piezoelectric device 8 is always vibrating, and vibration of this piezoelectric device 8 is transmitted to the oxidizer pole 7 side by the diaphragm 7. By this vibration, the moisture of oxidizer pole 7 front face passes the through tube of a diaphragm 7 and a piezoelectric device 8, and disperses in the shape of a fog in the oxidizer gas-passageway 6 side.

[0045] In this operation gestalt, although the diaphragm 7 and the piezoelectric device 8 have been arranged to the oxidizer pole 7 side, you may arrange to a fuel electrode 2 side. That is, since this diaphragm 7 vibrates the solid-state polyelectrolyte film 1 and the oxidizer pole 3 while vibrating a fuel electrode 2 even when the diaphragm 7 has been arranged in the fuel gas passage 5 so that a fuel electrode 2 may be touched, the moisture of oxidizer pole 3 front face can be dispersed by that vibration. Furthermore, gas supply to a fuel electrode 2 is

not barred in the fuel gas passage 5 by preparing a through tube in a diaphragm 7 and a piezoelectric device 8. [0046] (Operation gestalt 2) Drawing 4 is the mimetic diagram showing the cellular structure of the polymer electrolyte fuel cell of this operation gestalt. The difference with the operation gestalt 1 is a point in which the laminating mold piezoelectric device 15 was formed on the diaphragm 7. The laminating mold piezoelectric device 15 carries out the five-layer laminating of the piezoelectric device which consists of 10 micrometers PZT film and 1-micrometer aluminum electrodes 16 and 17.

[0047] The aluminum electrodes 16 are a diaphragm 7 and this potential, and like the operation gestalt 1, the driver voltage signal from the drive circuit 9 is impressed between a diaphragm 7 and the aluminum electrode 17, and they drive the laminating mold piezoelectric device 15.

[0048] Since one 5 times the variation rate of this is obtained in total by the laminating by using a laminating mold piezoelectric device with this operation gestalt compared with the case of a monolayer, it is good at 1/5 in case the amount of displacement of each piezoelectric-device layer is the operation gestalt 1. Since the variation rate of a piezoelectric device is proportional to the field strength impressed to a component and the electrical potential difference impressed to an aluminum electrode can be held down to about 1/5, low-battery-ization of the electrical potential difference **** for a piezoelectric-device drive which the above-mentioned power circuit 13 for a drive supplies can be attained.

[0049] (Operation gestalt 3) Drawing 5 is the mimetic diagram showing the cellular structure of the polymer electrolyte fuel cell of this operation gestalt. The difference with the operation gestalt 1 is a point of fixing the edge of the one side by the holddown member 18, and having made it not contact the oxidizer pole 3 using a diaphragm 7 and two piezoelectric devices 8.

[0050] With this operation gestalt, since the diaphragm 7 and the piezoelectric device 8 are not in contact with the oxidizer pole 3, the conductivity of the oxidizer gas to the oxidizer pole 3 is improved compared with the operation gestalt 1 and the operation gestalt 2. Moreover, since the holddown member 18 is fixing one side, a diaphragm 7 and a piezoelectric device 8 can operate as a fan, and can perform ventilation to the oxidizer pole 3 efficiently by the vibration. Therefore, two functions of scattering of the moisture of an electrode surface or promotion of evaporation can be demonstrated with the gas supply to an electrode. Furthermore, since the cell reaction layer which consists of solid-state polyelectrolyte film 1, a fuel electrode 2, and an oxidizer pole 3 is not vibrated, with this operation gestalt, a mechanical strength to the extent that it is required of a cell reaction layer in the operation gestalt 1 and the operation gestalt 2 becomes unnecessary, and that also of fear, such as a strain, degradation, etc. by vibration, is lost.

[0051] In addition, in this operation gestalt, it is good also as a configuration which increased further this diaphragm 7 and the number of piezoelectric devices 8, and fixed each by the holddown member 18. Moreover, the number of components can be reduced more by really fabricating a diaphragm 7 and a holddown member 18. Furthermore, in order to raise the ventilation effectiveness by the actuation as a fan with this operation gestalt, it is good for a diaphragm 7 and a piezoelectric device 8 also as a configuration which does not prepare a through tube.

[0052] (Operation gestalt 4) This operation gestalt explains the example in which the water-repellent coat was formed on one [at least] front face of a diaphragm and a piezoelectric device 8. The difference between the operation gestalt 1 – the operation gestalt 3 is a point of having given these the water-repellent coat by silicone resin, after producing a diaphragm 7 and a piezoelectric device 8 to one.

[0053] thermal resistance of silicone resin is high and it is inactive chemically — etc. — although it has the description, with this operation gestalt, especially thermal resistance produces a water-repellent coat using a high (275 degrees C of impressing points) alcoholic silicone resin emulsion. First, addition mixing of the phenylmethyl silicone resin (whenever [phenyl-ized] the Dow Corning Toray Silicone make, a trade name SH510, 25-mol%) is carried out, and a coating agent constituent is adjusted to the tetrahydrofuran solution (solid content 10wt%) of polycarbonate resin. After applying the obtained coating agent constituent to the plate which the diaphragm 7 and the piezoelectric device 8 unified, it is air-dry at a room temperature for 1 hour. Next, this is heated at 150 degrees C for 1 hour, and the silicone resin coat of 0.5 micrometers of thickness is obtained.

[0054] With this operation gestalt, according to the water-repellent effectiveness of a silicone resin coat, since the moisture on a diaphragm 7 and a piezoelectric device 8 tends to become water drop-like, the effectiveness of the moisture removal by vibration of a diaphragm 7 improves. Moreover, since thermal resistance of silicone resin is high, even if the temperature in the cel of a polymer electrolyte fuel cell rises to near 100 degree C, degradation of a water-repellent coat hardly produces it. Furthermore, since the insulation of phenylmethyl silicone resin is also high and there is no fear of a short circuit of the electrode in a fuel cell cel, a diaphragm 7 or an electrode, and a piezoelectric device 8, safety improves.

[0055]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to this invention, with the oscillating means constituted by the piezoelectric device, a diaphragm, etc., the electrode and solid-electrolyte membrane of a fuel cell are vibrated, and moisture removal of an electrode surface can be performed efficiently. Moreover, moisture can be efficiently removed from an electrode, without barring the gas supply to an electrode by preparing the

through tube which can pass gas and moisture to a piezoelectric device or a diaphragm. Moreover, scattering or evaporation of the moisture of an electrode surface can be promoted with the gas supply to an electrode by operating a diaphragm like a fan and making breeze. Furthermore, moisture is efficiently removable from an electrode by preparing a water-repellent coat in a piezoelectric device or a diaphragm. According to this invention, the concentration polarization produced when the amounts of gaseous diffusion inside an electrode run short by moisture adhesion in an electrode surface can be suppressed, and the generating efficiency of a fuel cell can be raised.

[Translation done.]

***NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram showing the cellular structure of the polymer electrolyte fuel cell of the operation gestalt 1.

[Drawing 2] It is the circuit diagram showing the configuration of the drive circuit which drives the piezoelectric device of drawing 1 .

[Drawing 3] It is the wave form chart showing the electrical potential difference of each part in the drive circuit of drawing 2 .

[Drawing 4] It is the mimetic diagram showing the cellular structure of the polymer electrolyte fuel cell of the operation gestalt 2.

[Drawing 5] It is the mimetic diagram showing the cellular structure of the polymer electrolyte fuel cell of the operation gestalt 3.

[Drawing 6] It is the mimetic diagram showing the cellular structure of the conventional polymer electrolyte fuel cell.

[Description of Notations]

1,101 Solid-state polyelectrolyte film

2,102 Fuel electrode

3,103 Oxidizer pole

4,104 Gas impermeable substrate

5,105 Fuel gas passage

6,106 Oxidizer gas passageway

7 Diaphragm

8 Piezoelectric Device

9 Drive Circuit

10 Control-Section Power Circuit

11 Wave Output Section

12 Piezoelectric-Device Mechanical Component

13 Power Circuit for Drive

14 IC for Drive

15 Laminating Mold Piezoelectric Device

16 17 Aluminum electrode

18 Holddown Member

19 Cell Reaction Layer

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-184430

(P2002-184430A)

(43) 公開日 平成14年6月28日 (2002.6.28)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 8/02
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02
8/10

テマコード* (参考)

R 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-378186 (P2000-378186)

(22) 出願日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 西村 和仁

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 榎本 和弘

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

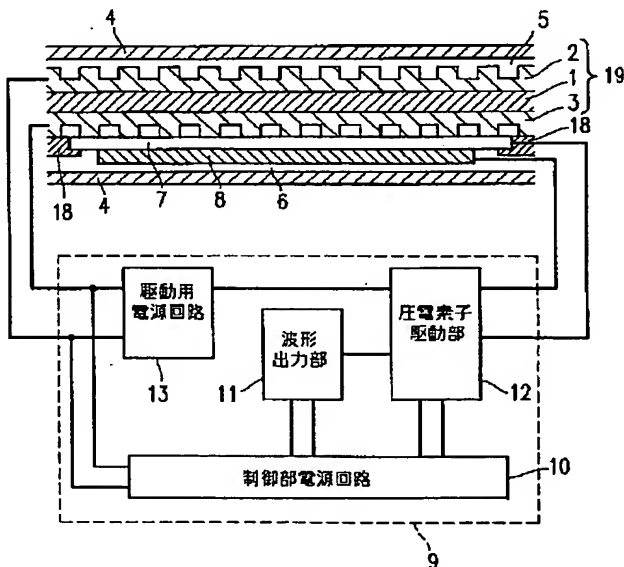
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 電極の導電性を低下させずに電極における過剰水分を効率良く除去し、電極にガスを安定して供給することが可能な燃料電池を提供する。

【解決手段】 固体電解質膜1の一方の面に燃料極2、他方の面に酸化剤極3を備え、燃料極2側に燃料ガス流路5、酸化剤極3側に酸化剤ガス流路6を備えた燃料電池セルにおいて、燃料ガス流路5および酸化剤ガス流路6のうちの少なくとも一方に、振動板7と圧電素子8からなる振動手段を備えている。圧電素子8は印加される駆動電圧に応じて変位を生じ、振動板7は圧電素子8の変位を受けて固体電解質膜1に振動を与えるか、または圧電素子8の変位を受けて振動し、燃料ガス流路5または酸化剤ガス流路6に風を起こす。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質膜の一方の面に正極を備えると共に他方の面に負極を備え、該正極に面して燃料ガス流路を備えると共に該負極に面して酸化剤ガス流路を備えた燃料電池セルにおいて、

該燃料ガス流路および該酸化剤ガス流路のうちの少なくとも一方に少なくとも一つの振動手段を備えていることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 前記振動手段は、印加される駆動電圧に応じて変位を生じる圧電素子と、該圧電素子の下地基板であって、該圧電素子の変位を受けて前記固体電解質膜に振動を与える振動板とからなる請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】 前記振動板および圧電素子は、前記正極上または前記負極上に電極面と並行に積層されている請求項2に記載の燃料電池。

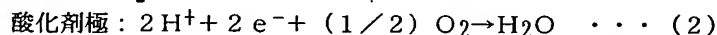
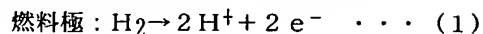
【請求項4】 前記振動手段は、印加される駆動電圧に応じて変位を生じる圧電素子と、該圧電素子の下地基板であって、該圧電素子の変位を受けて振動し、前記燃料ガス流路または前記酸化剤ガス流路に風を起こす振動板とからなり、該圧電素子および該振動板が前記正極または前記負極に接触せずに配置されている請求項1に記載の燃料電池。

【請求項5】 前記圧電素子がPZT膜からなる請求項2乃至請求項4のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項6】 前記圧電素子および前記振動板のうちの少なくとも一方は、ガスおよび水分のうちの少なくとも一方を透過させる機能を有する請求項2乃至請求項5のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項7】 前記圧電素子および前記振動板のうちの少なくとも一方が、複数の貫通孔を有する請求項2乃至請求項6のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項8】 前記圧電素子および前記振動板のうちの少なくとも一方が、表面に撥水性被膜を有する請求項2



すなわち、燃料極102側では上記式(1)に示すように水素分子を水素イオンと電子に分解する電気化学反応が行われ、酸化剤極103側では上記式(2)に示すように水素イオンと電子と酸素から水を生成する電気化学反応が行われる。燃料極102側で上記式(1)の反応により生成した水素イオンは、水分子との水和状態で固体高分子電解質膜101を透過し、酸化剤極103側で上記式(2)の反応に供される。

【0005】これらの反応を連続的に行うためには、燃料極102および酸化剤極103へ反応物質を連続的に供給すると共に、電極付近から生成物質を速やかに取り除く必要がある。具体的には、酸化剤極103では酸素を連続的に供給すると共に生成物質である水を取り除く必要があり、水分の除去が速やかに行われなければ、水

乃至請求項7のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項9】 前記撥水性被膜がシリコン樹脂からなる請求項8に記載の燃料電池。

【請求項10】 前記撥水性被膜が架橋構造を有する高分子膜からなる請求項8に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発電効率を向上させた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】図6は、従来の固体高分子電解質膜を用いた燃料電池における単位セルの構成を示す断面図である。この燃料電池において、固体高分子電解質膜101は、その両面に触媒層が密着するように多孔質電極により挟持されている。このうち、燃料が供給される側の電極が燃料極102であり、酸化剤(空気)が供給される側の電極が酸化剤極103である。両電極102、103と、その両側に配置されている一対のガス不透過性板104との間に、燃料ガス流路105および酸化剤ガス流路106が形成されている。このように構成された単位セルの出力電圧は1V以下と低いため、所望の出力電圧を得るためには単位セルを複数積層して燃料電池スタックが形成される。

【0003】上記燃料極102および酸化剤極103は、触媒活性物質を含む触媒層が導電性を有する多孔質の電極基材により支持された構造である。複数の並行な溝からなる燃料ガス流路105から電極基材を透過して燃料極102に供給される燃料としての水素と、酸化剤ガス通路106から酸化剤極103に供給される酸化剤としての酸素とは、各々の触媒層において、電解質/触媒/反応ガスの三相界面を形成し、以下の反応式(1)および(2)で示されるような反応が進行する。

【0004】

が電極付近に滞留して酸化剤極103におけるガス透過性が低下し、電極反応が低下してしまう。このような酸化剤極での水分滞留を防止するために、電極に種々の工夫が試みられている。

【0006】例えば、特開平7-326361号には、電解質膜を挟んで対向する電極を、導電性およびガス透過性を有する電極基材と、吸水性を有する吸水性材料とを用いて形成することにより、上記(式2)の反応により電極中または電極表面に生成した水分を積極的に吸収して、電極から水分を除去する方法が提案されている。この構造によれば、電極基材単独の場合に比べて多量の水分を吸水することができるので、電極における過剰水分の除去効率が向上するとされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開平7-326361号に提案されている方法では、吸水性材料の吸水能力の限界を超えるか、または負荷が急増して生成される水の量が急増する等の原因により、電極表面が水分で濡れてしまった場合、過剰水分の除去能力が飽和してしまう。その場合には、電極におけるガスの拡散が阻害されて濃度分極が起こり、電池性能の低下が生じる。

【0008】さらに、この構造は、カソード（酸化剤極）の電極基材である多孔質カーボン中に体積比率にして20%程度の架橋ポリアクリル酸塩等の吸水性微粒子を分散保持させたものであるが、吸水性微粒子の配合比率と電極の導電性はトレードオフの関係であるため、吸水能力を高くするために吸水性微粒子の配合比率を高くすると、電極の導電性の低下、さらには内部抵抗増加によるエネルギー損失を招くことになる。

【0009】本発明は、このような従来技術の課題を解決するためになされたものであり、電極の導電性を低下させずに電極における過剰水分を効率良く除去し、電極にガスを安定して供給することが可能な燃料電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の燃料電池は、固体電解質膜の一方の面に正極を備えると共に他方の面に負極を備え、該正極に面して燃料ガス流路を備えると共に該負極に面して酸化剤ガス流路を備えた燃料電池セルにおいて、該燃料ガス流路および該酸化剤ガス流路のうちの少なくとも一方に少なくとも一つの振動手段を備えていることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0011】前記振動手段は、印加される駆動電圧に応じて変位を生じる圧電素子と、該圧電素子の下地基板であって、該圧電素子の変位を受けて前記固体電解質膜に振動を与える振動板とからなってもよい。

【0012】前記振動板および圧電素子は、前記正極上または前記負極上に電極面と並行に積層されていてもよい。

【0013】前記振動手段は、印加される駆動電圧に応じて変位を生じる圧電素子と、該圧電素子の下地基板であって、該圧電素子の変位を受けて振動し、前記燃料ガス流路または前記酸化剤ガス流路に風を起こす振動板とからなり、該圧電素子および該振動板が前記正極または前記負極に接触せずに配置されていてもよい。

【0014】前記圧電素子がPZT膜からなってもよい。

【0015】前記圧電素子および前記振動板のうちの少なくとも一方は、ガスおよび水分のうちの少なくとも一方を透過させる機能を有するのが好ましい。

【0016】前記圧電素子および前記振動板のうちの少なくとも一方が、複数の貫通孔を有していてもよい。

【0017】前記圧電素子および前記振動板のうちの少なくとも一方が、表面に撥水性被膜を有するのが好ましい。

【0018】前記撥水性被膜がシリコン樹脂からなってもよい。

【0019】前記撥水性被膜が架橋構造を有する高分子膜からなってもよい。

【0020】以下に、本発明の作用について説明する。なお、以下の説明において、電極とは燃料極または酸化剤極を示し、ガスとは燃料ガスまたは酸化剤ガスを示し、水分とは水を主体とした液体および噴霧体を示すものとする。

【0021】請求項1に記載の本発明にあつては、燃料電池運転中に燃料電池セルのガス流路内に備えた振動手段が振動するため、燃料極（負極）および酸化剤極（正極）に固体電解質膜が挟持されてなる電池反応層の振動、またはガス流路内への通風を行うことができる。この振動手段の振動により、電池反応層の酸化剤極側に生成する水分は、酸化剤極表面から飛散して除去される。生成した水分が速やかに電極表面から取り除かれるため、酸化剤極内へのガスの拡散が水分によって阻害されることはなくなる。また、上記振動手段によるガス流路への通風により、燃料極または酸化剤ガス極へのガス供給が途絶えることがなくなり、電極内へのガスの拡散が促進される。その結果、電極内部におけるガス不足に起因する濃度分極が小さくなり、燃料電池の発電効率が上昇する。この振動手段は、燃料ガス流路の片側の壁である燃料極もしくは酸化剤燃料ガス流路の片側の壁である酸化剤極に密着させて配置してもよく、または燃料極もしくは酸化剤極から所定の距離だけ離して配置してもよい。

【0022】請求項2に記載の本発明にあつては、振動板の上に圧電素子を形成し、圧電素子の変形が振動板を介して固体電解質膜に伝達されるように振動板を配置する。固体電解質膜は、燃料極および酸化剤極と密着して一体となって電池反応層を構成しているので、振動板にて発生した振動は電池反応層全体を振動させる。圧電素子は、駆動回路から印加される駆動電圧信号に応じて変形するので、駆動回路は振動板から適切な振動が得られるような駆動電圧信号を生成して圧電素子に印加する。この構成では、振動板にて発生した振動は電池反応層全体に伝わり、酸化剤極表面の水分を飛散させる。特に、燃料電池が高電流密度の運転状態で水分の生成量が多い場合でも、水分が生成される酸化剤極自体が振動して水分を飛散させることにより、高い水分除去能力を発揮することができる。また、振動手段の駆動に圧電素子を利用することにより、板状に薄く形成することができるため、振動手段を設けることによる燃料電池セル自体の体積増加は殆ど生じない。さらに、振動板を介して直接固体電解質膜に振動を与えることができるので、振動を伝

達するための複雑な機構が不要であり、部品数の増加を抑えることができる。

【0023】請求項3に記載の本発明にあつては、振動板はこれに近い側の電極と並行に接触して配置され、その振動を電極および固体電解質膜に伝える。圧電素子は振動板上に形成されているので、電極上に振動板および圧電素子が積層して配置された構成となる。この構成では、圧電素子に生じる変位を有効に電極に伝えて固体電解質膜および電極を振動させることができる。また、振動板および圧電素子はガス流路内に配置されるので、振動板および圧電素子が無い場合と同じガス流路を確保するためにはガス流路を広くする必要があるが、電極上に振動板および圧電素子を積層することにより、ガス流路の拡張幅を最小限に抑えると共に、燃料電池セルの厚さの増加を抑えることができる。

【0024】請求項4に記載の本発明にあつては、振動板および圧電素子を電極から離してガス流路内に配置され、圧電素子の変位により振動板が燃料極または酸化剤極に対して通風を行う。振動板は、燃料極または酸化剤極に対して風が到達し易い位置に配置される。この構成では、圧電素子により駆動される振動板により電極に通風を行うので、電極表面に対するガス供給を途絶えることなく行うことができる。従って、燃料電池が高電流密度の運転状態であっても、電極内部におけるガス不足に起因する濃度分極の増加を防ぐことができる。また、酸化剤極に対する通風は、酸化剤極に生成する水分の飛散または気化を促進するため、振動手段は電極へのガス供給だけでなく、水分除去の機能も果たす。酸化剤極へのガス供給および水分除去の両方を振動手段により達成することができるため、部品数の増加を抑えることができる。さらに、燃料極側に副生成ガスとして CO_2 が発生するダイレクトメタノール型燃料電池の場合には、振動手段による燃料極への通風により、燃料ガスの供給を行うと共に CO_2 ガスの除去を行うことができるので、燃料極内での燃料ガス不足を防ぐことができる。

【0025】請求項5に記載の本発明にあつては、圧電素子がPZT（チタン酸ジルコン酸鉛）膜からなる。PZT膜は圧電性セラミック膜であり、強誘電性を有するPZTは膜中で積層方向に分極しているため、印加される電圧に応じて圧電ひずみを生じる。この圧電ひずみにより振動板を振動させることができる。このPZT膜は、ゾルゲル法等により比較的低い焼成温度で作製することができる。また、PZTは $-200^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ の広い温度範囲で圧電材料として満足な特性を示すため、例えば室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ 以下で動作する固体高分子電解質型燃料電池において、燃料電池セル内で使用可能な圧電素子材料として適している。

【0026】請求項6に記載の本発明にあつては、圧電素子および振動板のうちの少なくとも一方は、ガスおよび水分のうちの少なくとも一方を透過させる機能を有す

る。従って、ガス流路から電極へのガス流入を阻害せず、また、酸化剤極側に生成する水分はその振動板や圧電素子を通過して系外に排出することができる。従って、電極内部が常に電池反応に適した状態に保たれ、燃料電池の発電効率が向上する。

【0027】請求項7に記載の本発明にあつては、圧電素子および振動板のうちの少なくとも一方に、複数の貫通孔を設けているので、ガスまたは水分ガスおよび水分のうちの少なくとも一方が貫通孔の内部を自由に通過することができる。貫通孔を設ける方法としては、例えば、金属板をプレス機械により打ち抜き加工した後、その上に圧電素子を形成する方法や、金属板上に圧電素子を形成した後に打ち抜く方法等が挙げられる。後者の方法は焼成して形成した圧電性セラミック膜に対して打ち抜きにより過度の応力がかかるため、圧電素子を損傷させるおそれがあり、製造歩留まりに問題が生じるので、前者の方法がより望ましい。さらに、金属板に複数の並行なスリットを加工した後、延伸して多数の貫通孔を形成した、いわゆるエキスパンドメタル上に圧電素子を作製するという方法でも、貫通孔を有する振動板および圧電素子を作製することができる。

【0028】請求項8に記載の本発明にあつては、圧電素子および振動板のうちの少なくとも一方が、表面に撥水性被膜を有しているため、その振動板や圧電素子は水分をほとんど保持しない。この場合、生成した水分が拡散状から凝固状の形態を取り易くなり、水分除去を容易に行うことができる。なお、ここで言う撥水性とは、後退接触角が 70° 以上のものを指す。このような撥水性被膜としては、フッ素系樹脂（例えばパーフルオロブチルエチレン樹脂およびその共重合体、トリフルオロエチルメタクリレート樹脂およびその共重合体、フッ化ビリニデン樹脂およびその共重合体等）、シリコーン樹脂（例えばメチル水素シリコーン樹脂およびその共重合体、ジメチルシリコーン樹脂およびその共重合体、フェニルメチルシリコーン樹脂およびその共重合体等）が代表的なものとして挙げられる。特に、請求項9に記載の本発明にあつては、撥水性被膜がシリコーン樹脂からなるため、被膜形成も比較的容易であり、かつ、撥水性だけではなく耐候性にも優れ、振動板および圧電素子の表面が熱等により劣化しにくい。さらに、請求項10に記載の本発明にあつては、これらの樹脂を架橋した高分子膜を撥水性被膜として用いることにより、耐熱性が向上して光や熱による劣化が生じ難くなり、撥水性被膜の長寿命化を図ることができる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0030】（実施形態1）図1は、本発明の一実施形態である固体高分子型燃料電池の基本的なセル構造を示す模式図である。この燃料電池セルは、膜状の電解質で

ある固体高分子電解質膜1と、その固体高分子電解質膜の膜面に密着した燃料極2および酸化剤極により構成される電池反応層19と、各セルを仕切るガス不透過性板4と、薄板状の振動板7の上に固着された圧電素子8と、その圧電素子8を駆動する駆動回路9により構成されている。

【0031】振動板7は、その縁を固定部材18により燃料電池セルの筐体に固定され、その部分が振動板7の振動の支点となる。また、固定部材18は、電池反応層19の振動を妨げないように、電池反応層19側には固定されずに設置されている。さらに、固定部材18と振動板7を一体成形することにより、部品数や製造工程を減らすことができる。

【0032】この燃料電池セルにおいては、上記燃料極2とガス不透過性板4の間を燃料ガス流路5とし、上記酸化剤極3とガス不透過性板4の間を酸化剤ガス流路6としている。

【0033】固体高分子電解質膜1は、水素イオンに対するイオン交換基としてスルホン基を有する陽イオン交換膜である。例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸高分子樹脂等、フッ素系高分子樹脂からなる陽イオン交換膜を用いることができる。燃料電池における電気化学反応は電極と電解質との界面で起こるため、高分子電解質膜1の電気化学的特性は燃料電池の電流－電圧特性に大きな影響を与える。特に、薄膜化することにより積層方向の抵抗が減少するため、電流－電圧特性を向上させることができる。上述した樹脂の場合には、膜厚が50 μm ～200 μm 程度になるように作製する。イオン導電率は25℃で $5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 程度であるので、上記膜厚の単位面積当たりの抵抗は0.05～0.4 Ω 程度となる。

【0034】燃料極2および酸化剤極3は、両電極とも電極反応がガス拡散律速とならないように、ガス拡散性の良い多孔質構造を有するグラファイトを電極基材としている。各電極の反応層面側、すなわち、固体高分子電解質膜1と接する面には触媒反応層が形成され、電極内の触媒反応層はグラファイト中に10～30wt%の白金が触媒として担持されている。電極反応には電解質／触媒／反応ガスの3相界面を充分に確保するため、電極の触媒反応層は上記固体高分子電解質膜1と密着して形成される。例えば、燃料極2と酸化剤極3の2枚の電極シートにより固体高分子電解質膜1を挟み、40～400 kg/cm^2 程度の加圧下で100～200℃でホットプレスすることにより、電極シートと固体高分子電解質膜1を接合して一体化する。

【0035】圧電素子8は、弾性率の高い金属板（振動板7）上に積層されている。このような金属板としては、例えば厚さ10～50 μm のステンレス板等を用いることができる。圧電素子8の下地基板である振動板7は、酸化剤極3に接して配置され、圧電素子8の変位を

酸化剤極3側に伝達する。この振動板7および圧電素子8により、酸化剤ガス流路6から酸化剤極3へのガス導通または酸化剤極3から酸化剤ガス流路6への水分導通を妨げてしまうと、電極での電池反応がスムーズに進行しないため、上記振動板7には貫通孔を設けてある。この貫通孔は、例えば直径1mm以上の円形孔であり、2～3mm間隔で円形孔が打ち抜かれたパンチングメタルを振動板7として用いることができる。

【0036】また、圧電素子8は厚さ10～50 μm 程度のPZT膜からなり、チタン、ジルコニウム、鉛のアルコキシドまたはアセテートを酸で加水分解したゾルをスピンコートまたはディップコートにより下地基板の上に塗布した後、300～600℃で焼成することにより得られる。その後、PZT膜上にスパッタリング法または真空蒸着法等により数 μm の厚みのアルミニウム上部電極を形成する。上記振動板7は圧電素子8の下部電極としても機能し、振動板7と圧電素子8のアルミニウム上部電極との間に駆動回路9からの駆動電圧信号が印加されることにより圧電素子8が振動する。

【0037】本実施形態では、ダイレクトメタノール燃料電池を構成する固体高分子電解質膜1として、パーフルオロカーボンスルホン酸高分子樹脂であるNafion（米国デュポン社製、商品名Nafion117）を用いる。

【0038】また、燃料極2および酸化剤極3は、各々グラファイト中に3.6 mg/cm^2 の白金／ルテニウム合金、および1.1 mg/cm^2 の白金が触媒として担持されている。これら2枚の電極シートを50mm×50mmの正方形に切断し、5%Nafion溶液（ナフイオン樹脂をアルコールと水の混合溶媒に溶解させたもの）を塗布して固体高分子電解質膜1と貼り合わせ、200 kg/cm^2 の圧力で100℃のホットプレスで接合している。

【0039】さらに、圧電素子8は、直径1mmの円形孔を3mm間隔で打ち抜いたパンチングメタルのステンレス板（厚さ10 μm ）上に、20 μm の厚さに作製する。本実施形態では、酢酸鉛を酢酸に溶かした後、さらにジルコニウムテトラブトキシドおよびチタントライソプロポキシドを溶解させ、水と少量のジエチレングリコールを加えて攪拌し、加水分解することによりPZTを得る。その後、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルをPZTに対して10wt%添加し、攪拌して得たゾルをディップコートにより塗布した後、400℃で加熱してPZT膜を作製する。さらに、PZT膜上にスパッタリング法により1 μm の厚さのアルミニウム膜を作製し、圧電素子8の上部電極とする。

【0040】上記圧電素子8の駆動回路9は、以下のような構成を有する。燃料電池単セルは、燃料極2を負極、酸化剤極3を正極として0.4～0.9Vの電圧を出力するので、この出力電圧を制御部電源回路10に入

力し、この制御部電源回路10から波形出力部11および圧電素子駆動部12に一定の電源電圧($V_{cc}=3.3V$)を供給する。同様に、燃料極2と酸化剤極3との間の燃料電池出力電圧は駆動用電源回路13にも入力され、この駆動用電源回路13は圧電素子駆動部12に圧電素子駆動用電圧($V_p \sim 20V$)を供給する。波形出力部11では圧電素子を駆動する矩形電圧波形が生成され、圧電素子駆動部12は入力された駆動電圧波形に従って、波高値 V_p の電圧を圧電素子8に印加して圧電素子8を駆動する。

【0041】図2に、上記波形出力部11および圧電素子駆動部12の詳細な構成を示す。波形出力部11では、駆動用IC14により圧電素子8を充電するための駆動電圧信号 V_c 、および圧電素子8を放電させるための駆動電圧信号 V_d が生成され、各々圧電素子駆動部12内のトランジスタ $Tr1$ および $Tr3$ に入力される。なお、図中の V_n は燃料電池の負極、すなわち、燃料極側の電位である。

【0042】次に、圧電素子駆動部12の動作を説明する。圧電素子充電時には、駆動電圧信号 V_c がハイレベルになると(時刻 $t=t1$) $Tr1$ がオンし、それにより $Tr2$ がオンされる。これにより、駆動用電源回路13から供給される電圧 V_p が $Tr2$ およびリアクトル L を介して圧電素子8に印加され、圧電素子8は充電されると共に変位(伸長)を開始する。この後、駆動電圧信号 V_d がハイレベルになると(時刻 $t=t2$) $Tr3$ がオンし、圧電素子8の電荷はリアクトル L および $Tr3$ を介して放電され、圧電素子8の変位は初期状態に復帰する。

【0043】図3に、上記駆動電圧信号 V_c 、 V_d および圧電素子8に印加される電圧 V_{piezo} を示す。駆動用IC14からの駆動電圧信号に従ってこのような充放電を繰り返すことにより、圧電素子8を振動させることができる。

【0044】燃料電池の運転状態においては、上記圧電素子8は常に振動しており、この圧電素子8の振動は振動板7により酸化剤極7側に伝達される。この振動によって酸化剤極7表面の水分は振動板7および圧電素子8の貫通孔を通過して酸化剤ガス流路6側に霧状に飛散される。

【0045】本実施形態において、振動板7および圧電素子8は酸化剤極7側に配置したが、燃料極2側に配置してもよい。すなわち、振動板7を燃料極2に接するように燃料ガス流路5内に配置した場合でも、この振動板7は燃料極2を振動させると共に固体高分子電解質膜1および酸化剤極3を振動させるので、その振動により酸化剤極3表面の水分を飛散させることができる。さらに、振動板7および圧電素子8に貫通孔を設けることにより、燃料ガス流路5内で燃料極2へのガス供給を妨げることはない。

【0046】(実施形態2)図4は本実施形態の固体高分子型燃料電池のセル構造を示す模式図である。実施形態1との相違点は、振動板7の上に積層型圧電素子15を形成した点である。積層型圧電素子15は、 $10\mu m$ のPZT膜および $1\mu m$ のアルミニウム電極16、17からなる圧電素子を5層積層したものである。

【0047】アルミニウム電極16は振動板7と同電位であり、実施形態1と同様に、振動板7とアルミニウム電極17との間に駆動回路9からの駆動電圧信号が印加されて積層型圧電素子15を駆動する。

【0048】本実施形態では、積層型圧電素子を用いることにより、単層の場合と比べて積層により合計で5倍の変位が得られるので、各圧電素子層の変位量が実施形態1の場合の5分の1で良い。圧電素子の変位は素子に印加される電界強度に比例するので、アルミニウム電極に印加する電圧を約5分の1に抑えることができるため、上記駆動用電源回路13が供給する圧電素子駆動用電圧 V_p の低電圧化を図ることができる。

【0049】(実施形態3)図5は本実施形態の固体高分子型燃料電池のセル構造を示す模式図である。実施形態1との相違点は、振動板7および圧電素子8を2つ用い、その片側の縁を固定部材18により固定して、酸化剤極3と接触しないようにした点である。

【0050】本実施形態では、振動板7および圧電素子8が酸化剤極3に接していないため、酸化剤極3への酸化剤ガスの導通性が実施形態1および実施形態2と比べて改善される。また、振動板7および圧電素子8は片側を固定部材18により固定されているため、団扇として動作し、その振動により酸化剤極3への通風を効率良く行うことができる。よって、電極へのガス供給と共に電極表面の水分の飛散または気化の促進という2つの機能を発揮することができる。さらに、固体高分子電解質膜1、燃料極2および酸化剤極3から構成される電池反応層を振動させないので、実施形態1および実施形態2において電池反応層に要求されるほどの機械的強度が、本実施形態では不要になり、振動によるひずみや劣化等のおそれも無くなる。

【0051】なお、本実施形態において、この振動板7および圧電素子8の数をさらに増やして各々を固定部材18により固定した構成としてもよい。また、振動板7と固定部材18とを一体成形することにより、より部品数を減らすことができる。さらに、本実施形態では、団扇としての動作による通風効果を向上させるために、振動板7および圧電素子8に貫通孔を設けない構成としてもよい。

【0052】(実施形態4)本実施形態では、振動板および圧電素子8の少なくとも一方の表面に、撥水性被膜を形成した例について説明する。実施形態1～実施形態3との相違点は、振動板7および圧電素子8を一体に作製した後、これらにシリコン樹脂による撥水性被膜を

施した点である。

【0053】シリコン樹脂は、耐熱性が高く、化学的に不活性である等の特徴を有するが、本実施形態では特に耐熱性が高い（印加点275℃）アルコール性シリコン樹脂エマルジョンを用いて撥水性被膜を作製する。まず、ポリカーボネート樹脂のテトラヒドロフラン溶液（固形分10wt%）にフェニルメチルシリコン樹脂（東レ・ダウコーニングシリコン（株）製、商品名SH510、フェニル化度25mol%）を添加混合して、コーティング剤組成物を調整する。得られたコーティング剤組成物を振動板7と圧電素子8の一体化した板に塗布した後、室温で1時間風乾する。次に、これを150℃で1時間加熱し、膜厚0.5μmのシリコン樹脂被膜を得る。

【0054】本実施形態では、シリコン樹脂被膜の撥水効果により、振動板7および圧電素子8上の水分が水滴状になり易いため、振動板7の振動による水分除去の効果が向上する。また、シリコン樹脂は耐熱性が高いため、固体高分子型燃料電池のセル内の温度が100℃付近まで上昇しても、撥水性被膜の劣化が殆ど生じない。さらに、フェニルメチルシリコン樹脂は絶縁性も高いため、燃料電池セル内における電極と振動板7、または電極と圧電素子8の短絡のおそれがないので、安全性が向上する。

【0055】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、圧電素子と振動板等により構成される振動手段により、燃料電池の電極および固体電解質膜を振動させて、電極表面の水分除去を効率良く行うことができる。また、圧電素子や振動板にガスや水分を通過できる貫通孔を設けることにより、電極へのガス供給を妨げることなく、効率良く水分を電極から除去することができる。また、振動板を団扇のように動作させて風を起こすことにより、電極へのガス供給と共に電極表面の水分の飛散または気化を促進することができる。さらに、圧電素子や振動板に撥水性被膜を設けることにより、電極から水分を効率

良く除去することができる。本発明によれば、電極表面への水分付着によって電極内部へのガス拡散量が不足することにより生じる濃度分極を抑えて、燃料電池の発電効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態1の固体高分子型燃料電池のセル構造を示す模式図である。

【図2】図1の圧電素子を駆動する駆動回路の構成を示す回路図である。

【図3】図2の駆動回路における各部の電圧を示す波形図である。

【図4】実施形態2の固体高分子型燃料電池のセル構造を示す模式図である。

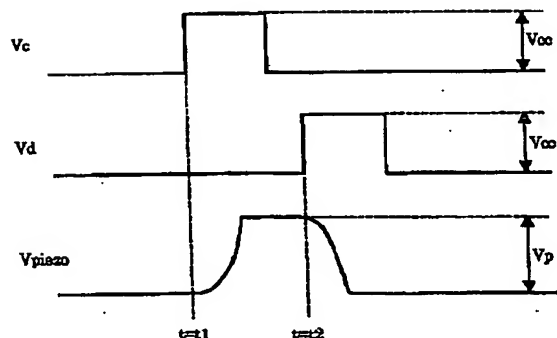
【図5】実施形態3の固体高分子型燃料電池のセル構造を示す模式図である。

【図6】従来の固体高分子型燃料電池のセル構造を示す模式図である。

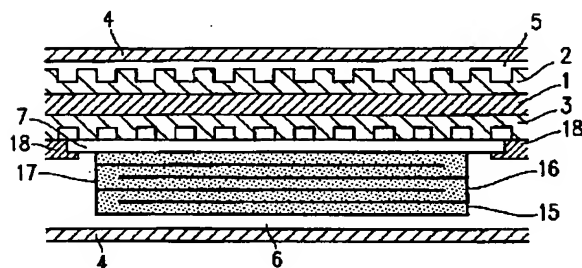
【符号の説明】

- 1、101 固体高分子電解質膜
- 2、102 燃料極
- 3、103 酸化剤極
- 4、104 ガス不透過性基板
- 5、105 燃料ガス流路
- 6、106 酸化剤ガス流路
- 7 振動板
- 8 圧電素子
- 9 駆動回路
- 10 制御部電源回路
- 11 波形出力部
- 12 圧電素子駆動部
- 13 駆動用電源回路
- 14 駆動用IC
- 15 積層型圧電素子
- 16、17 アルミニウム電極
- 18 固定部材
- 19 電池反応層

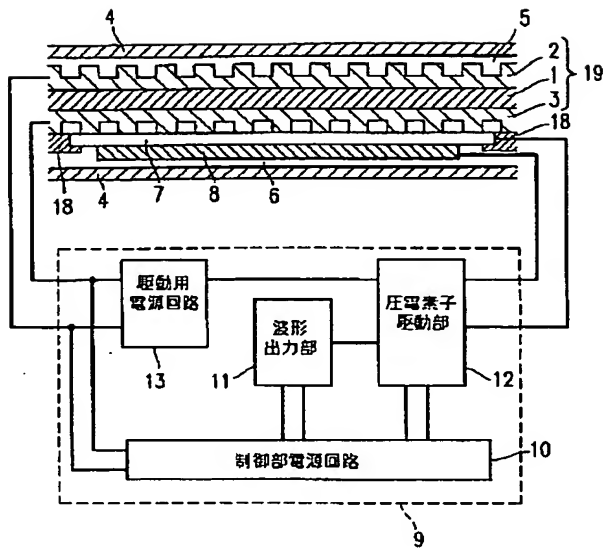
【図3】



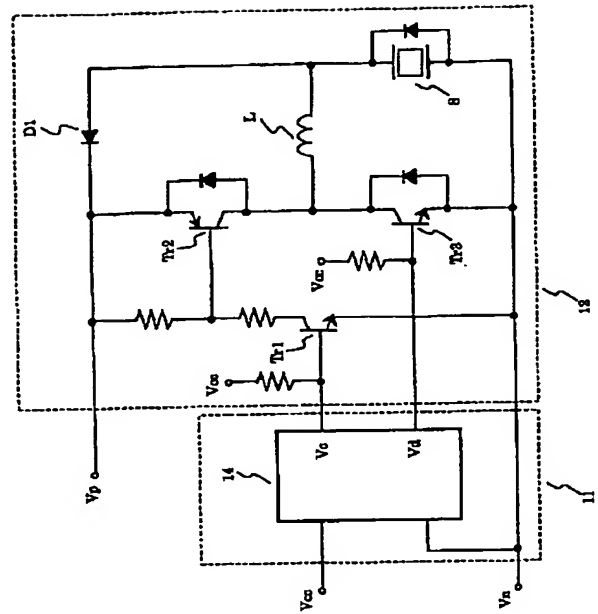
【図4】



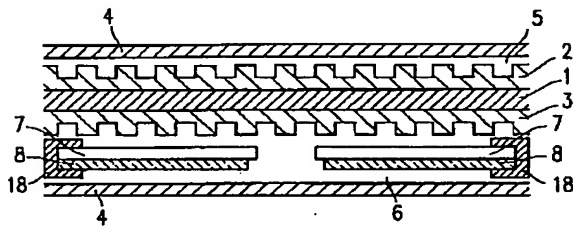
【図1】



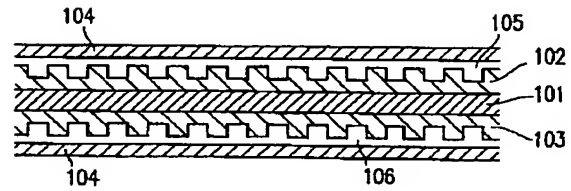
【図2】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72) 発明者 山本 紀征
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06 AA08 CC03 CX04 EE18

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox